

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 05025300
PUBLICATION DATE : 02-02-93

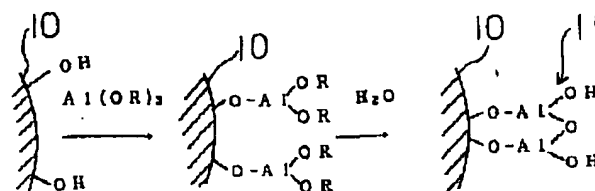
APPLICATION DATE : 22-07-91
APPLICATION NUMBER : 03180968

APPLICANT : SEKISUI FINE CHEM KK;

INVENTOR : ONAKA TADAO;

INT.CL. : C08J 7/04 G02F 1/1339 G09F 9/35

TITLE : SURFACE-MODIFIED FINE PLASTIC
PARTICLE AND PREPARATION OF
THE SAME



ABSTRACT : PURPOSE: To provide surface-modified fine plastic particle usable as spacers for a liquid crystal display and a process for preparing the same, by improving water-wetting properties of the surface of fine plastic particles to prevent agglomeration of the fine plastic particles.

CONSTITUTION: Fine plastic particles 10 are coated with thin films 11 of an aluminum alkoxide polycondensate. These surface-modified fine plastic particles are prepared by treating the fine plastic particles 10 with an aluminum alkoxide and then hydrolyzing the aluminum alkoxide to form the thin films 11 of the aluminum alkoxide polycondensate on the surface of the fine plastic particles 10.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25300

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/04		T 7258-4F		
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	7724-2K		
G 0 9 F 9/35	3 0 3	7926-5G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-180968

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000198798

積水ファインケミカル株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 山田 都一

滋賀県栗太郡栗東町小柿405番9号

(72)発明者 松田 尚之

京都府長岡京市長法寺北篠谷16番15号

(72)発明者 周 徳元

京都府京都市西京区上野西町14番23号

(72)発明者 土岐 元幸

京都府京都市西京区大枝東新林町3番5号

洛西新林団地19-205

(74)代理人 弁理士 大西 浩

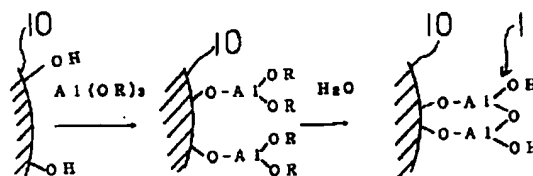
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面が改質されたプラスチック微粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 液晶表示体用のスペーサーとして使用し得る、表面が改質されたプラスチック微粒子とその製造方法を提供する。この方法によって、微粒子表面の水濡れ性を良くし、プラスチック微粒子同士の凝集を防止する。

【構成】 プラスチック微粒子10が、アルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜11で被覆されている。この表面改質されたプラスチック微粒子は、プラスチック微粒子10をアルミニウムアルコキシドで処理し、次いでアルミニウムアルコキシドの加水分解によりそのプラスチック微粒子10の表面にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜11を形成して製造される。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチック微粒子が、アルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜で被覆されてなることを特徴とする、表面が改質されたプラスチック微粒子。

【請求項2】プラスチック微粒子をアルミニウムアルコキシドで処理し、該アルミニウムアルコキシドの加水分解によりプラスチック微粒子の表面にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜を形成させることを特徴とする、表面が改質されたプラスチック微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は表面が改質されたプラスチック微粒子及びその製造方法に関し、詳しくは液晶表示素子あるいはエレクトロクロミック表示素子用のスペーサーとして用いられる表面が改質されたプラスチック微粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチック微粒子は、従来より種々の分野に使用されている。例えば、特開昭62-129819号公報には、プラスチック微粒子を液晶表示体用のスペーサーとして使用することが提案されている。

【0003】しかし、これらのプラスチック微粒子は以下に示すような欠点がある。

【0004】①プラスチック微粒子の表面は概して疎水性の強い傾向をもっている。そのため、水濡れ性が悪く、水中にプラスチック微粒子を均一に懸濁させることが困難である。

【0005】②プラスチック微粒子の表面はマイナスの帯電性を強く持つ傾向にある。そのため、他の材料へプラスチック微粒子が付着したり、プラスチック微粒子同士が凝集する傾向が著しい。従って、プラスチック微粒子を、例えば液晶表示素子用のスペーサーとして使用する場合には、プラスチック微粒子を液晶表示素子の基板上に均一に分散させることができない。

【0006】プラスチック微粒子は上記した問題を有しているために、その表面を改質することが望まれている。例えば、特開昭62-242857号公報には、過酸化水素等の薬液による湿式処理、低温プラズマ処理、コロナ放電処理によって、プラスチック成形品の表面を処理する方法が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、湿式酸化処理、低温プラズマ処理またはコロナ放電処理によって成形品の表面を処理する場合には、処理効果が経時的に低下していくという問題がある。低温プラズマ処理は高真空中で行う必要があるため、装置設計面での制約が多く、微粒子の表面処理に適していない。

【0008】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、プラスチック微粒子の表面の水濡れ性を良くすることができ、プラスチック微

2

粒子の凝集等を防止することができる、表面が改質されたプラスチック微粒子及びその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、表面処理効果が長く、しかも従来のように、特に高真空中で表面処理を行う必要のない、表面が改質されたプラスチック微粒子及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の表面が改質されたプラスチック微粒子は、プラスチック微粒子が、アルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜で被覆されてなることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0010】また本発明の表面が改質されたプラスチック微粒子の製造方法は、プラスチック微粒子をアルミニウムアルコキシドで処理し、アルミニウムアルコキシドの加水分解によりプラスチック微粒子の表面にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜を形成させることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0011】本発明に使用されるプラスチック微粒子を形成する樹脂としては、例えば、以下のものがあげられる。

【0012】ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリアセタール等の線状または架橋高分子；エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体、トリアリルイソシアヌレート重合体、ベンゾグアナミン重合体等の網目構造を有する樹脂。

【0013】これらの樹脂のうちで、特に好ましいものは、ジビニルベンゼン重合体、ジビニルベンゼン-スチレン共重合体、ジビニルベンゼン-アクリル酸エステル共重合体、ジアリルフタレート重合体等の網目構造を有する樹脂である。

【0014】本発明に使用されるアルミニウムアルコキシド重縮合物は、アルミニウムアルコキシドの重縮合により形成されるものであり、アルミニウムアルコキシドとしては、例えば、トリイソブチルアルミニウムアルコキシド、トリメチルアルミニウムアルコキシド、トリエチルアルミニウムアルコキシド、トリノルマルプロピルアルミニウムアルコキシド、トリイソプロピルアルミニウムアルコキシド、トリノルマルブチルアルミニウムアルコキシド、トリイソブチルアルミニウムアルコキシド、トリノルマルペンチルアルミニウムアルコキシド、トリノルマルヘキシルアルミニウムアルコキシド等があげられる。

【0015】このアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜は、プラスチック微粒子の全外周面に亘って均一に被覆しているのが好ましく、アルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜の厚さは、 $0.001\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.005 \sim 0.1\mu\text{m}$ である。

【0016】アルミニウムアルコキシド重縮合物薄膜の厚さが $0.001\mu\text{m}$ より薄いと、薄膜の機械的強度が弱くなり、摩擦等の外力によって薄膜がプラスチック微粒子表面から脱落しやすくなり実用に耐えない。

【0017】また、アルミニウムアルコキシド重縮合物薄膜の厚さが $1\mu\text{m}$ より厚いと、アルミニウムアルコキシド重縮合物薄膜自体の厚さが均一でなくなる傾向が生じ、アルミニウムアルコキシド重縮合物薄膜で被覆したプラスチック微粒子の粒径の均一性が損なわれる。特に、液晶スプレーとして微粒子を使用する場合には、粒径が均一でない微粒子は実用的価値が低下する。

【0018】このようなプラスチック微粒子を製造する方法としては、例えば、以下の方法があげられる。

【0019】①湿式法

プラスチック微粒子をアルミニウムアルコキシドの溶液に浸漬し、次いでアルミニウムアルコキシドが表面に付着したプラスチック微粒子を、水蒸気または水/アルコール混合液により加水分解する。ここで、アルミニウムアルコキシドの溶液としては、例えば、トルエン溶液があげられる。上記アルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等があげられる。

【0020】②乾式法

プラスチック微粒子にアルミニウムアルコキシドの蒸気を吸着させ、次いで水蒸気または水/アルコール混合液により加水分解する。

【0021】③プラスチック微粒子の表面を予め珪素化合物で処理し、次に上記①、②と同様にアルミニウムアルコキシドによる処理を行う。

【0022】このように、プラスチック微粒子の表面にアルミニウムアルコキシドを反応させると、アルミニウムアルコキシドがプラスチック微粒子の表面に吸着するか、またはプラスチック微粒子表面の材料と化学結合する。次に、これを加水分解することにより、図1で示されるように、プラスチック微粒子10の表面にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜11が形成されるものと考えられる。

【0023】従って、プラスチック微粒子の表面にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜が強固に結合するため、処理効果が経時的に低下することがほとんど見られないのである。また、このような処理は、大気圧下で行うことができるので、従来のような低温プラズマ重合処理における高真空の条件は不要である。そのため、工業的規模の処理設備の設計が容易である。

【0024】

【作用】プラスチック微粒子の表面をアルミニウムアルコキシド重縮合物薄膜で被覆することにより、プラスチック微粒子の親水性を向上することができ、微粒子同志の凝集が防止される。このプラスチック微粒子の表面に形成されたアルミニウムアルコキシド重縮合物薄膜は水酸基を有しているので、このことが表面改質プラスチック微粒子に親水性が付与されるものと考えられる。従って、例えば、液晶スプレーとして使用する場合、微粒子を基板上に均一に分散することが可能となる。

【0025】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明する。

【0026】実施例1

ジビニルベンゼンを懸濁重合させた後分級することにより、数平均粒子径 $10.0\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32\mu\text{m}$ のプラスチック微粒子を調製した。このプラスチック微粒子を5gをとり、トルエン50mlにトリイソブチルアルコキシド1gを溶解した溶液に添加し、室温で3分間超音波を照射しつつ含浸処理を行った。

【0027】次いで、この混合物をガラスフィルターで濾過し、得られたケーキを風乾にて充分乾燥させた。

【0028】このものをメタノール15mlと水15mlの混合液中に投入して室温で1時間攪拌して加水分解を行った。このものを濾過してプラスチック微粒子を取り出し、風乾後、真空下 60°C で2時間乾燥した。

【0029】次に、このプラスチック微粒子を液晶スプレーとして使用するため、図2に示す乾式散布装置を用いて、乾式分散における単粒子分散性を調べた。

【0030】図2に示す乾式散布装置は、底部に基板ガラス1を配置する密閉ボックス2と、このボックス2内にスプレーを散布する装置3とを有している。スプレーの散布装置3はモータ4によって駆動される計量フィーダー5、この計量フィーダー5内にスプレーを供給するホッパー6、計量フィーダー5から送り出されたスプレーと加圧ガスを混合するための混合室7、およびノズル8を備えている。

【0031】上記装置を用い、ノズル8から基板ガラス1(面積: 450cm^2)上にスプレーの散布密度が平均 $120\text{個}/\text{mm}^2$ となるよう散布した。その結果、5個以上の凝集塊の数は全く見られず、3個以上5個未満の凝集塊の数は 63mm^2 当たり2個であり、優れた単粒子分散性を示した。

【0032】実施例2

プラスチック微粒子として、スチレン60重量%及びジビニルベンゼン40重量%からなる組成物を懸濁重合させた後分級することにより得られた平均粒子径 $10.2\mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.35\mu\text{m}$ のプラスチック微粒子を用いたこと以外は、実施例1と全く同様にしてプラスチック微粒子を処理した。

【0033】得られた微粒子を液晶スプレーとして使

5

用するため、単粒子分散性を実施例1と同様に測定した。その結果、3個以上の凝集塊は全く見られず、極めて優れた単粒子分散性を示した。

【0034】比較例1

実施例1で用いたプラスチック微粒子を実施例1の処理を行わないで、このプラスチック微粒子を液晶スペーサーとして使用するため、単粒子分散性を実施例1と同様に測定した。その結果、3個以上の凝集塊は40であり、単粒子分散性は不良であった。

【0035】

【発明の効果】本発明の表面が改質されたプラスチック微粒子とその製造方法によれば、以下の利点を有する。

【0036】①水濡れ性がよくなり、水性または極性の強い溶剤中で均一で安定な懸濁状態がもたらされる。

【0037】②液晶表示素子、エレクトロクロミック表示素子等におけるスペーサーとして使用した際、単粒子分散性が改良される。従って、基材上でのスペーサーの均一な配置状態がもたらされる。

【0038】③本発明の方法は、装置的な制約がなく、工業化が容易でプラスチック微粒子の処理に適している。

6

【0039】④プラスチック微粒子にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜が形成されているので、処理効果の経時的変化がない。

【図面の簡単な説明】

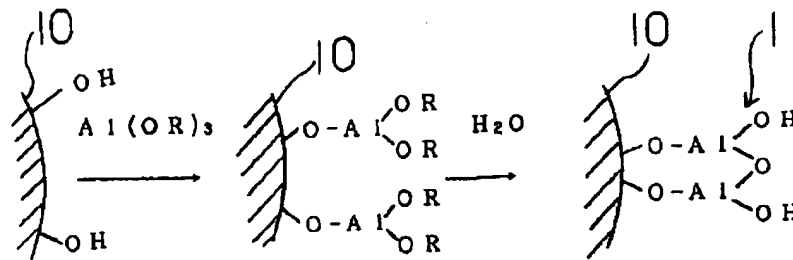
【図1】プラスチック微粒子の表面にアルミニウムアルコキシド重縮合物の薄膜が形成される機構を説明するための図である。

【図2】本発明の方法により得られたプラスチック微粒子の単粒子分散性を測定するための乾式散布装置の概略図である。

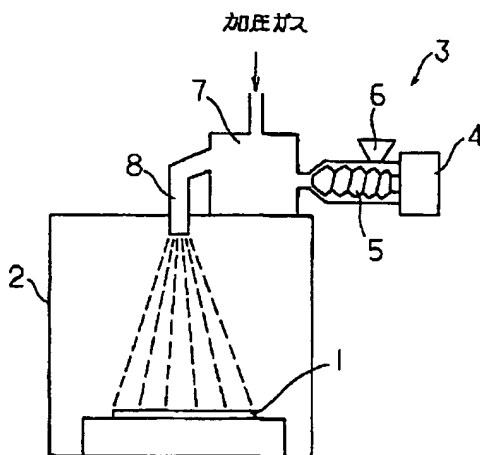
【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 基板ガラス |
| 2 | 密閉ボックス |
| 3 | 散布装置 |
| 4 | モーター |
| 5 | 計量フィーダー |
| 6 | ホッパー |
| 7 | 混合室 |
| 8 | ノズル |
| 10 | プラスチック微粒子 |
| 11 | 薄膜 |

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 大中 忠生

京都府長岡京市天神3丁目21番14号

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.